

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-048858

(43)Date of publication of application : 20.02.1996

(51)Int.Cl.

C08L 65/00  
C08K 5/053  
C08K 5/092  
C08K 5/20  
C08K 5/3412  
C09D 5/24  
C09D165/00  
C09K 11/06

(21)Application number : 07-128804

(71)Applicant : BAYER AG

(22)Date of filing : 01.05.1995

(72)Inventor : JONAS FRIEDRICH DIPL CHEM DR  
KARBACH ALEXANDER  
MUYS BAVO  
VAN THILLO ETIENNE  
WEHRMANN ROLF  
ELSCHNER ANDREAS DR  
DUJARDIN RALF

(30)Priority

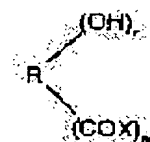
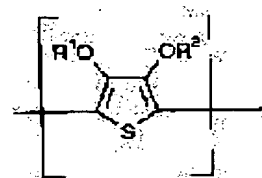
Priority number : 94 4416117      Priority date : 06.05.1994      Priority country : DE  
95 19507413      03.03.1995      DE

## (54) CONDUCTIVE COATING

(57)Abstract:

**PURPOSE:** To prepare a mixture for conductive coatings composed of a specific neutral polythiophene and an organic compound containing a lactam or the like and useful in preparing conductive coatings which can be coated in a thin film form on a substrate and converted to a transparent and electrically conductive layer by drying and annealing.

**CONSTITUTION:** The objective mixture comprises (A) a neutral polythiophene having repeating structural units of formula I [wherein R<sup>1</sup> and R<sup>2</sup> are each H, a 1-4C alkyl or together form a (substituted) 1-4C alkylene or a cyclohexylene-1,2-group] and (B) an organic compound containing a dihydroxy or polyhydroxy group and/or a carboxyl group, an amide group or a lactam group. Further, it is preferred that component (B) is an organic compound of formula II [wherein (n) and (m) are each 1-20; R is a 2-20C (cyclic) alkylene, a (substituted) 6-14C arylene, a 4-10C hetero-cyclic, a sugar group or a sugar alcohol; and X is OH, NYZ (wherein Y and Z are each H or an alkyl)].



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 31.08.1995

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2916098

[Date of registration] 16.04.1999

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

**\* NOTICES \***

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.

3. In the drawings, any words are not translated.

---

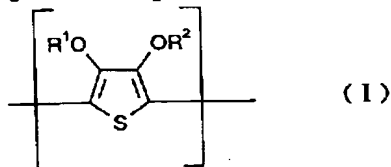
**CLAIMS**

---

[Claim(s)]

[Claim 1] A) Formula (I)

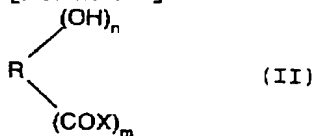
[Formula 1]



The inside of a formula, and R1 and R2 are the C1-4 alkylene group which expresses independently hydrogen or C1-4 alkyl group mutually, or becomes together, and may be permuted at any time, or cyclohexylene. - It is [ the neutral poly thiophene of the repetitive structural unit of \*\* which forms 1 or 2 sets, and ] B. Mixture of the organic compound containing dihydroxy or polyhydroxy \*\*\*\*/, a carboxyl group, an amide group, or a lactam radical.

[Claim 2] B) is a formula (II).

[Formula 2]



The shape of a straight chain in which n and m express the integer of 1-20 independently mutually among a formula, and R has 2-20 carbon atoms, The shape of a branched chain, a ring type alkylene group, the arylene radical that may be permuted at any time [ which has 6-14 carbon atoms ], It is the mixture according to claim 1 which X expresses -OH or -NYZ and is characterized by Y and Z being organic compounds of \*\* which express hydrogen or alkyl independently mutually here by expressing the heterocycle type machine, sugar machine, or sugar-alcohol radical which has 4-10 carbon atoms.

[Claim 3] Use of the mixture according to claim 1 for manufacture of conductive covering.

[Claim 4] Conductive covering containing mixture according to claim 1 by which annealing is carried out in order to increase the conductivity.

[Claim 5] Conductive covering according to claim 3 whose surface electrical resistance is characterized by being smaller than a lot in 300ohms /.

[Claim 6] The electroluminescence system characterized by being the conduction layer in which the electrode which consists of the upper part and the lower electrode which inserted the additional auxiliary layer discharge \*\*\*\* and at any time between them, and is used in that case was manufactured from mixture according to claim 1.

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**DETAILED DESCRIPTION**

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001] In the electronic field, the conductive transparent electrode for a LCD display is needed. In \*\*\*\*, the glass or the sheet plastic which made the metallic oxide vapor-deposit is used for these applications by current. Vacuum evaporation or the ingredient which carried out the sputter has an especially good property for ITO (indium stannic-acid ghost). The surface electrical resistance of an ITO layer is order smaller 500ohms /than a lot.

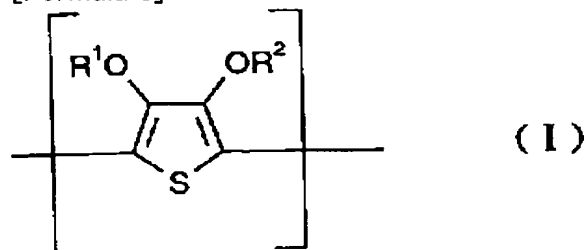
[0002] Manufacture of this layer by sputtering under a vacuum requires cost extremely. Therefore, there is the need of receiving the ingredient which enables manufacture by the easy spreading technique of transparent covering which has good conductivity.

[0003] Manufacture of conductive covering which uses an organic conductivity ingredient as the base is known theoretically. In this way for example, covering made from polypyrrole (the European Patent application public presentation No. 302,304) or the poly thiophene derivative (the European Patent application public presentation No. 440,957) is indicated. Although these covering can be manufactured using an easy covering process, these things are not fully conductivity or transparency to many application fields.

[0004] This invention is A. Formula (I)

[0005]

[Formula 3]



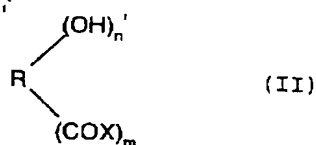
[0006] [ whether R1 and R2 express independently hydrogen or C1-4 alkyl group mutually among a formula, and ] Or the C1-4 alkylene group which becomes together and may be permuted at any time, They are the methylene group which may be preferably permuted by the alkyl group at any time, and ethylene which may be permuted by one to C12 alkyl, or the phenyl group at any time. - 1 or 2 sets, Or cyclo hexylene - The neutral poly thiophene of the repetitive structural unit of \*\* which forms 1 or 2 sets, and B The mixture of the organic compound containing dihydroxy or polyhydroxy \*\*\*\*/, a carboxyl group, an amide group, or a lactam radical is offered.

[0007] Such mixture can be applied to a base by the film, and can be transparently converted into a conductive layer by desiccation and annealing (annealing).

[0008] The suitable organic compound containing dihydroxy or polyhydroxy \*\*\*\*/, a carboxyl group, or an amide group is a formula (II).

[0009]

[Formula 4]



[0010] The integer of 2-8 is expressed preferably, the inside of a formula, and n and m -- mutual -- becoming independent -- 1-20 -- The shape of a straight chain, the shape of a branched chain, ring type alkylene group in which R has 2-20 carbon atoms, The arylene radical which may be permuted at any time [ which has 6-14 carbon atoms ], the heterocycle type machine, sugar machine, or sugar-alcohol radical which has 4-10 carbon atoms -- expressing -- and X -OH or -NYZ -- expressing -- here -- Y and Z -- mutual -- becoming independent -- hydrogen or alkyl -- hydrogen, or C1 - C12-alkyl is expressed preferably -- it is alike and corresponds.

[0011] There are N-methyl pyrrolidone, a pyrrolidone, a caprolactam, N-methyl caprolactam, and an N-octyl pyrrolidone in the example of the suitable organic compound containing a lactam radical.

[0012] The suitable radical R is guided from furan structure or pyran structure.

[0013] : whose especially suitable organic compound corresponding to a formula (II) is as follows -- a sugar and sugar derivative, for example, cane sugar, glucose, hula TATOSU, lactose; sugar-alcohol, for example, sorbitol, and mannitol; furan derivative, for example, 2-furancarboxylic acid, 3-furancarboxylic acid; alcohol, for example, ethylene glycol, a glycerol, G, or triethylene glycol.

[0014] In addition to water, the mixture of water, lower alcohol, and other water miscibility organic solvents, for example, an acetone, can also be used for other protic solvents, for example, lower alcohol, for example, a methanol, ethanol and isopropanol, and a list as a solvent to the poly thiophene dispersing element by this invention again.

[0015] The mean particle diameter of the particle in a dispersing element is to 1 micrometer most preferably [ it is desirable to 10 micrometers and ] to 3 micrometers.

[0016] The poly thio fin of the repetitive structural unit of a formula (I) is known (refer to the European Patent application public presentation No. 440,958 and 339,340). Manufacture of the dispersing element by this invention or a solution is indicated by the European Patent application public presentation No. 440,958 and the Germany patent application public presentation No. 4,211,459.

[0017] The poly thiophene is preferably used in a dispersing element or a solution in the cation condition, i.e., the condition of being obtained when these things process for example, a neutral thiophene with an oxidizer. An oxidizer well-known for oxidation, for example, peroxidation potassium disulfate, is used. As a result of oxidization, although it cannot ask for the number and its location correctly, the poly thiophene acquires the positive charge which is not shown in a formula.

[0018] Generally the number of the repetitive structural units of a formula (I) is >5.

[0019] The poly thiophene dispersing element or solution by this invention contains the compound of the formula (II) which uses the sum total of the poly thiophene cation and the Pori anion as the base, namely, contains 10 - 1,000% of the weight of a hydroxy \*\*\*\* carboxyl group preferably one to 100,000% of the weight by using the total solid-state content of a solution as the base. The compound of the formula (II) which is fusibility is preferably used for water.

[0020] Moreover, the macromolecule binder of organic nature and/or the low-molecular cross linkage agent of organic nature can be added to the covering solution by this invention. A suitable binder is indicated by the European Patent application public presentation No. 564,911.

[0021] The epoxy silane of the class of European Patent application public presentation [ No. 564,911 ] publication can be especially added to the covering solution by this invention for manufacture of the adhesives layer on glass.

[0022] By the known approach, covering by this invention can be manufactured by spreading and the printing approach using spraying, spreading by the doctor blade, immersion, and a roller applicator system, for example, gravure, silk screen-stencil, and KATEN casting, and may be preferably dried at the

temperature to 200 degrees C to a room temperature or 300 degrees C. In order to increase conductivity, annealing of the covering by this invention can be carried out. It can mix drying at the temperature of 100 degrees C or less following annealing, and drying at the temperature of 100 degrees C or more. this annealing -- the temperature of 100-400 degrees C -- it carries out at the temperature to 250 degrees C preferably. the period of annealing -- 0.5 -- or it is for 1 thru/or 90 seconds preferably for 3600 seconds.

[0023] 0.025-250 micrometers of thickness of covering according to this invention depending on a demand concerning transparency and conductivity to an application list are 0.05-10 micrometers preferably, and, generally 0.1-2000ohms /of; surface electrical resistance are [ lot ] 1-300ohms/lot preferably.

[0024] In the field which needs good conductivity, since covering by this invention is the deposition of manufacture of a printed circuit, a solar battery, the metal, for example, copper, in an electrochromic (electrochromic) display, and nickel as an electrode in an electroluminescence (electroluminescent) display, a LCD display, and a solid electrolyte capacitor, it is used for [ for cutoff of the electromagnetic radiation in the display tube, or emission of a charge ] the manufacture of a touch screen as corrosion-resistant covering on a metal. There are a system to image formation, for example, a silver halide photograph, a dry-plate system, and electric photography in other applicable fields.

[0025] A conduction layer can be covered with scratch-proof [ further layer, for example, UV hardening covering, organic, or inorganic ] nature covering at any time.

[0026] The layer by this invention can be applied to organic or an inorganic base. There are glass, an oxide, an oxidizing quality or a non-oxidizing quality ceramic, for example, an aluminum oxide, and silicon nitride in the example of a suitable inorganic base. There are a pure organic polymer, a copolymer or its mixture, for example, a polycarbonate, polystyrene, polyacrylate, polyester, for example, polyethylene terephthalate, polybutylene terephthalate, polyethylenenaphthalate, a polyamide, polyimide, an epoxy resin by which glass fiber strengthening was carried out at any time, a cellulosic, for example, a cellulose triacetate, polyolefine, for example, polyethylene, and polypropylene in the example of a suitable organic base.

[0027] Moreover, this invention relates to the electroluminescence system which contains the poly thiophene dispersing element by this invention in the state of a transparent conduction layer or an electrode.

[0028] The electroluminescence system by this invention consists of the upper part and the lower electrode which inserted the electroluminescence layer, and the auxiliary layer besides at any time, for example, a charge-in JIEKUTINGU (charge-injecting) layer, between them, and it is characterized by these things containing the conduction layer which consists of poly thiophene mixture by this invention as an electrode.

[0029] An electroluminescence system can contain one or the electrode beyond it, and the conduction layer contains the above-mentioned poly thiophene dispersing element. The conduction layer is preferably transparent.

[0030] The laminating of the conduction layer can be carried out in the various locations in the structure of an electroluminescence system. A conduction layer can be applied in the state of a transparent conduction layer, for example between a transparent base and an electroluminescence layer.

[0031] The mixture by this invention is applied to a suitable base in the state of a film in the system by this invention for this purpose.

[0032] A suitable base is a transparent base, for example, glass, or plastic film (for example, polyethylene terephthalate or polyethylenenaphthalate, a polycarbonate, polyacrylate, polysulfone, or a polyimide film).

[0033] The poly thiophene mixture by this invention is distributed to homogeneity by \*\*\*\* techniques, such as spin coating, casting, spreading with a DORITA blade, printing, and curtain casting, on a base.

[0034] After drying a film, generally the base covered in this way can be heated for 30 seconds for 1

second at least in temperature of 150–250 degrees C. An annealing process increases the conductivity of a layer.

[0035] The 5nm – several micrometers thickness of a transparence conductivity electrode is 10nm – 1500nm preferably.

[0036] An electroluminescence layer is applied to this conductive transparent electrode in the state of a thin film. For example, the base indicated by the European Patent application public presentation No. 443,861 can be used as an electroluminescence base.

[0037] This thing is covered with a counter electrode after drying EL layer. This thing consists of a conductive base which it is transparent and is obtained. The alloy or oxides, such as a metal, for example, aluminum, Au, Ag, etc., are preferably suitable, and these are applied by the technique like vacuum evaporatio~~no~~, sputtering, or platinum-izing.

[0038] The system by this invention is contacted to two electrodes with two electric power supply lead wire (for example, metal wire).

[0039] When applying the direct electrical potential difference of the range of 2–100 volts, a system emits light with a wavelength of 400–700nm. These things display the photoluminescence of the range of 400–700nm.

[0040] An electroluminescence layer may contain one or the electro-optics-active substance beyond it. Moreover, this thing contains the mixture of an inactive binder and the charge transfer matter in an at-any-time usual additive, for example, an inactive binder, and a charge transfer matter list. The charge transfer matter increases electroluminescence reinforcement, and decreases initial voltage.

[0041] Suitable inactive binders are vinyl acetate, a vinyl alcohol polymer, a copolymer, etc. in fusibility preferably at the copolymer, for example, SAN, of the polymer of transparence, for example, a polycarbonate, polystyrene, and polystyrene, polysulfone, polyacrylate, a polyvinyl carbazole, and a list.

[0042] One more or the interlayer beyond it can be stationed to an electroluminescence system and inter-electrode. these interlayer-charge transfer matter – known -- it is -- [-- for example, -- -- it defines] from Appl.Phys.Lett.57 (1990) 531, and in this as HTL [the hole (hole) moving bed] and ETL (electronic transition layer).

[0043] Moreover, a conduction layer is applied as a transparent conductive electrode, and may make an enveloping layer form on an electroluminescence layer.

[0044] The matter by this invention can be used the above-mentioned arrangement and the above-mentioned contrary which arrange the mixture by this invention between an electroluminescence layer and a transparence base as a covered electrode again.

[0045] In this use, the electroluminescence matter is arranged on metallic coating applied by the base, for example, the metal plate, or vacuum evaporatio~~no~~ covered by conductivity or conductivity. The matter by this invention is applied to an electroluminescence layer by the above-mentioned approach.

[0046] The advantage of this structure is being able to give the transparent conduction layer which can do spreading easily to the electroluminescence layer exposed to an elevated temperature during that manufacture. Example: The luminescence plate manufactured from the luminescence enamel which uses ZnS as the base.

[0047] Moreover, the mixture by this invention is applied in the state of an interlayer as mentioned above. An interlayer can be stationed between an electroluminescence macromolecule layer and a covered electrode between a transparent conductive electrode and an electroluminescence macromolecule layer.

[0048] Generally about 3–200nm of an interlayer's thickness is about 10nm most preferably for 10–100nm.

[0049]

[Example]

A) 20g (Mn 40,000 [ about ]) of polystyrene sulfonate, 13.0g of peroxidation potassium disulfate, and 50mg of iron(III) sulfate of manufacture isolation of 3 and 4–polyethylene dioxythiophene solution were

agitated together in 2000ml of water. It added agitating 3 and 4-ethylene dioxythiophene 5.6g. The solution was agitated at the room temperature for 24 hours. Next, 100g (Bayer AG the commercial product of make and Lewatit MP 62) of anion exchangers and 100g (BayerAG the commercial product of make and Lewatit S 100) of cation exchangers which carried out humidity with both water were added, and it agitated for 8 hours.

[0050] Filtration removed the ion exchanger. The solution which has about 1.2% of the weight of a solid-state content was obtained, and this thing was used as it was.

[0051] 10g of solutions manufactured with isopropanol 10g in the example 1 example A was mixed with the sorbitol of an amount and 3-glycidoxypropyltrimetoxysilane (commercial product A187 Union Carbide) to which it is given respectively in Table 1. Mixture was applied to the glass plate and it dried in air (about 400 mg/m<sup>2</sup> desiccation).

[0052] The surface electrical resistance of the dry layer was measured. Next, on the hot plate, at the temperature of 200 degrees C, the covered glass plate was again measured, after cooling for [ every ] 90 seconds and surface electrical resistance.

[0053]

Table: A187 Sorbitol Surface electrical resistance [omega/opening]

[g] [g] Before annealing After annealing 0.2 – 3500 3500 0.1 0.2 3400 120 0.2 0.2 3500 180 0.4 0.2 3300 3000.1 0.64000 90 0.2 0.6 3800 105 0.4 0.6 3950 It is clearer from a table than 3 [ the approach by 125 this invention ] without an additive and annealing, and 4-polyethylene dioxythiophene to make conductive covering excelled considerably generate.

[0054] Example 2 Electroluminescence system B It dissolved in solution A50g, agitating manufacture sorbitol 3.0g of a covering solution. Next, it was dropped, agitating isopropanol 50g, and glycidoxy propyltrimethoxysilane (commercial product of A187=Union Carbide) 0.5g was added.

[0055] C) The manufacture solution B of 3 and 4-polyethylene dioxythiophene electrode was applied to slide glass (20x30mm<sup>2</sup>). Next, the base was rotated for 10 seconds in 500r.p.m. in the centrifugal separator for covering. Surface electrical resistance decreased on the 180-degree C hot plate of temperature, and decreased the base which covered the film in 80ohms/lot for [ every ] 60 seconds in the meantime. The thickness of a film layer was 1.3 micrometers. The film was transparent in the field of a visible spectrum. Next, the electroluminescence polymer was applied to this layer.

[0056] D) The \*\*\*\* electroluminescence ingredient for spreading of the electroluminescence layer to 3 and 4-polyethylene dioxythiophene electrode was MEH-PPV (methoxy ethylhexyloxy phenylenevinylene) which is known from reference. 0.75% solution of the polymer in chloroform was distributed on the base with which the poly thiophene covering of example 2C was carried out for 10 seconds in 2000r.p.m. using the centrifugal separator for covering. Next, aluminum point contact was applied to the polymer film with a thickness of 130nm by vacuum evaporation.

[0057] E) When the forward contact of the use power source of flexible macromolecule light emitting diode was connected with a PEDT layer and a bond and a negative contact were connected with aluminum, the current flowed through the electroluminescence polymer. Electroluminescence arose in coincidence. Luminescence reinforcement increased as it was proportional to a diode current and raised the electrical potential difference.

---

[Translation done.]



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-48858

(43) 公開日 平成8年(1996)2月20日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 65/00	L N Y			
C 0 8 K 5/053				
5/092				
5/20				
5/3412				

審査請求 有 請求項の数 6 F D (全 6 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平7-128804	(71) 出願人	390023607 バイエル・アクチエンゲゼルシャフト BAYER AKTIENGESELLS CHAFT ドイツ連邦共和国デー51368 レーフエル クーゼン (番地なし)
(22) 出願日	平成7年(1995)5月1日	(72) 発明者	フリードリヒ・ヨナス ドイツ52066アーヘン・クルゲンオーフエ ン15
(31) 優先権主張番号	P 4 4 1 6 1 1 7. 4	(72) 発明者	アレクサンダー・カルバツハ ドイツ47800クレーフェルト・シャイブラ ーシュトラッセ81
(32) 優先日	1994年5月6日	(74) 代理人	弁理士 小田島 平吉
(33) 優先権主張国	ドイツ (D E)		
(31) 優先権主張番号	1 9 5 0 7 4 1 3. 0		
(32) 優先日	1995年3月3日		
(33) 優先権主張国	ドイツ (D E)		

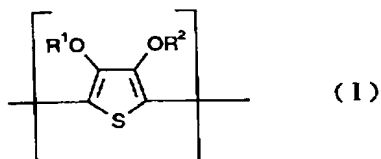
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 伝導性被覆

(57) 【要約】

【構成】 本発明はA) 式 (I)

【化1】



【効果】 本発明による混合物は薄い層で基体に塗布することができ、そして乾燥及びアニーリングにより透明で、かつ電導性の層に転化し得る。

式中、R<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>は相互に独立して水素またはC<sub>1</sub>-4アルキル基を表わすか、或いは一緒になって随時置換されていてもよいC<sub>1</sub>-4アルキレン基、またはシクロヘキシレン-1, 2基を形成する、の反復構造単位の中性ポリチオフェン、及び

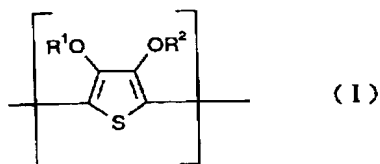
B) ジヒドロキシもしくはポリヒドロキシ及び/またはカルボキシル基もしくはアミド基もしくはラクタム基を含む有機化合物の混合物、並びにそれから製造される透明な電導性被覆及び電極として上記混合物から製造される伝導層を含むエレクトロルミネッセンスシステムに関する。

(2)

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 A) 式 (I)

【化 1】

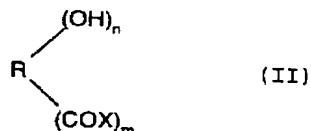


式中、 $\text{R}_1$ 及び $\text{R}_2$ は相互に独立して水素または $\text{C}_{1-4}$ アルキル基を表わすか、或いは一緒になって随時置換されていてもよい $\text{C}_{1-4}$ アルキレン基、またはシクロヘキシレン-1, 2基を形成する、の反復構造単位の中性ポリチオフェン、及び

B) ジヒドロキシもしくはポリヒドロキシ及び／またはカルボキシル基もしくはアミド基もしくはラクタム基を含む有機化合物の混合物。

【請求項 2】 B) が式 (II)

【化 2】



式中、 $n$ 及び $m$ は相互に独立して1～20の整数を表わし、

$\text{R}$ は炭素原子2～20個を有する直鎖状、分枝鎖状もしくは環式アルキレン基、炭素原子6～14個を有する随時置換されていてもよいアリーレン基、

炭素原子4～10個を有する複素環式基または糖基もしくは糖アルコール基を表わし、そして $\text{X}$ は $-\text{OH}$ または $-\text{NYZ}$ を表わし、ここで $\text{Y}$ 、 $\text{Z}$ は相互に独立して水素またはアルキルを表わす、の有機化合物であることを特徴とする、請求項 1 に記載の混合物。

【請求項 3】 伝導性被覆の製造のための請求項 1 に記載の混合物の使用。

【請求項 4】 その伝導性を増大させるためにアニーリングされている、請求項 1 に記載の混合物を含む伝導性被覆。

【請求項 5】 表面抵抗が $300 \Omega/\square$ より小さいことを特徴とする、請求項 3 に記載の伝導性被覆。

【請求項 6】 その間に放電光層及び随時追加の補助層を挿入した上部及び下部電極からなり、その際に用いる電極が請求項 1 に記載の混合物から製造された伝導層であることを特徴とするエレクトロルミネッセンスシステム。

【発明の詳細な説明】

【0001】電子分野において、例えばLCD表示用の伝導性の透明な電極が必要とされている。現在までに殆どの場合、金属酸化物を蒸着させたガラスまたはプラ

2

スチックシートがこれらの用途に使用される。ITO（インジウムスズ酸化物）を蒸着またはスパッターした材料が殊に良好な特性を有する。ITO層の表面抵抗は $500 \Omega/\square$ より小さいオーダーである。

【0002】真空下でのスパッタリングによるかかる層の製造は極めて経費がかかる。従って良好な伝導性を有する透明な被覆の簡単な塗布技術による製造を可能とする材料に対する必要性がある。

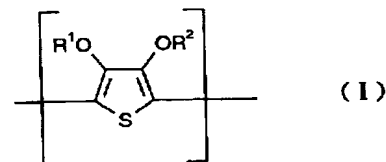
【0003】有機伝導性材料をベースとする伝導性被覆の製造は原理的に知られている。かくして例えばポリピロール（ヨーロッパ特許出願公開第302, 304号）またはポリチオフェン誘導体（ヨーロッパ特許出願公開第440, 957号）製の被覆が記載されている。これらの被覆は簡単な被覆工程を用いて製造できるが、これらのものは多くの用途分野に対して十分には伝導性または透明性ではない。

【0004】本発明は

A) 式 (I)

【0005】

20 【化 3】



【0006】式中、 $\text{R}_1$ 及び $\text{R}_2$ は相互に独立して水素または $\text{C}_{1-4}$ アルキル基を表わすか、或いは一緒になって随時置換されていてもよい $\text{C}_{1-4}$ アルキレン基、好ましくは随時アルキル基で置換されていてもよいメチレン基、随時 $\text{C}_{1-12}$ アルキルまたはフェニル基で置換されていてもよいエチレン-1, 2基、またはシクロヘキシレン-1, 2基を形成する、の反復構造単位の中性ポリチオフェン、及び

B) ジヒドロキシもしくはポリヒドロキシ及び／またはカルボキシル基もしくはアミド基もしくはラクタム基を含む有機化合物の混合物を提供する。

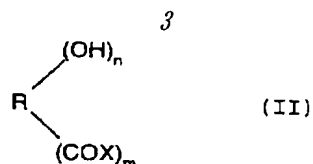
【0007】これらの混合物は薄い層で基体に塗布することができ、そして乾燥及びアニーリング (annealing) により透明で、かつ電導性の層に転化することができる。

【0008】ジヒドロキシもしくはポリヒドロキシ及び／またはカルボキシル基もしくはアミド基を含む適当な有機化合物は式 (II)

【0009】

【化 4】

(3)



【0010】式中、 $n$ 及び $m$ は相互に独立して1～20、好ましくは2～8の整数を表わし、 $R$ は炭素原子2～20個を有する直鎖状、分枝鎖状もしくは環式アルキレン基、炭素原子6～14個を有する随時置換されていてもよいアリーレン基、炭素原子4～10個を有する複素環式基または糖基もしくは糖アルコール基を表わし、そして $X$ は $-OH$ または $-NYZ$ を表わし、ここで $Y$ 、 $Z$ は相互に独立して水素またはアルキル、好ましくは水素または $C_1 \sim C_{12}$ -アルキルを表わす、に対応する。

【0011】ラクタム基を含む適当な有機化合物の例には、 $N$ -メチルピロリドン、ピロリドン、カプロラクタム、 $N$ -メチルカプロラクタム、 $N$ -オクチルピロリドンがある。

【0012】好適な基 $R$ はフラン構造またはピラン構造から誘導される。

【0013】式(II)に対応する殊に好適な有機化合物は次のものである：糖及び糖誘導体例えばショ糖、グルコース、フラクトース、ラクトース；糖アルコール例えばソルビトール、マンニトール；フラン誘導体例えば2-フランカルボン酸、3-フランカルボン酸；アルコール例えばエチレングリコール、グリセリン、ジ-もしくはトリエチレングリコール。

【0014】水に加えてまた、本発明によるポリチオフェン分散体に対する溶媒として他のプロトン性溶媒、例えば低級アルコール例えばメタノール、エタノール及びイソプロパノール、並びに水と低級アルコール及び他の水混和性有機溶媒例えばアセトンとの混合物も使用し得る。

【0015】分散体中の粒子の平均粒径は $10 \mu m$ まで、好ましくは $3 \mu m$ まで、最も好ましくは $1 \mu m$ までである。

【0016】式(I)の反復構造単位のポリチオフェンは既知である（ヨーロッパ特許出願公開第440,958号及び同第339,340号参照）。本発明による分散体または溶液の製造はヨーロッパ特許出願公開第440,958号及びドイツ国特許出願公開第4,211,459号に記載される。

【0017】ポリチオフェンは好ましくは陽イオン状態、即ちこれらのものが例えば中性チオフェンを酸化剤で処理することにより得られる状態で分散体または溶液中で用いられる。酸化のために公知の酸化剤例えば過酸化二硫酸カリウムを用いる。酸化の結果として、その数及びその位置を正確に求めることはできないが、ポリチオフェンは式中に示されない正の電荷を得る。

【0018】式(I)の反復構造単位の数は一般に $> 5$

4

である。

【0019】本発明によるポリチオフェン分散体または溶液はポリチオフェン陽イオン及びポリ陰イオンの合計をベースとして、即ち溶液の全固体含有量をベースとして1～100,000重量%、好ましくは10～1,000重量%の、ヒドロキシ及びカルボキシル基を含む式(II)の化合物を含む。好ましくは水に可溶性である式(II)の化合物を用いる。

【0020】また有機性の高分子結合剤及び／または有機性の低分子交叉結合剤を本発明による被覆溶液に加え得る。適当な結合剤は例えばヨーロッパ特許出願公開第564,911号に記載される。

【0021】ヨーロッパ特許出願公開第564,911号に記載の種類のエポキシシランを殊にガラス上での接着剤層の製造のために本発明による被覆溶液に加え得る。

【0022】本発明による被覆は既知の方法により、例えば噴霧、ドクター・ブレードによる塗布、浸漬、ローラー塗布器システムを用いる塗布、印刷方法例えばグラビア印刷、絹スクリーン印刷、カテン・キャストイングにより製造することができ、そして室温または $300^\circ C$ まで、好ましくは $200^\circ C$ までの温度で乾燥し得る。本発明による被覆は電導性を増大させるためにアニーリングし得る。アニーリングに続いて $100^\circ C$ 以下の温度で乾燥し、そして $100^\circ C$ 以上の温度で乾燥しながら一緒にし得る。このアニーリングは $100 \sim 400^\circ C$ の温度、好ましくは $250^\circ C$ までの温度で行う。アニーリングの期間は0.5乃至3600秒間、好ましくは1乃至90秒間である。

【0023】用途並びに透明性及び伝導性に関する要求に依存して、本発明による被覆の厚さは $0.025 \sim 250 \mu m$ 、好ましくは $0.05 \sim 10 \mu m$ であり；表面抵抗は一般に $0.1 \sim 2000 \Omega / \square$ 、好ましくは $1 \sim 300 \Omega / \square$ である。

【0024】本発明による被覆は良好な電導性を必要とする分野において、例えばエレクトロルミネッセンス(electroluminescent)表示、LCD表示、固体電解質キャパシタにおける電極として、例えばプリント回路の製造、太陽電池、エレクトロクロミック(electrochromic)表示における金属例えば銅、ニッケルの沈着のために、或いは例えば表示管における電磁気放射の遮断もしくは電荷の放出のために、または金属上の耐蝕性被覆として、タッチ・スクリーンの製造のために用いる。他の応用分野には画像形成に対するシステム例えばハロゲン化銀写真、乾板システム、電気写真術がある。

【0025】伝導層は随時更なる層例えばUV硬化被覆または有機もしくは無機耐スクラッチ性被覆で被覆し得る。

【0026】本発明による層は有機または無機基体に塗布し得る。適当な無機基体の例にはガラス、酸化物また

(4)

5

は酸化性もしくは非酸化性セラミック例えば酸化アルミニウム、窒化ケイ素がある。適当な有機基体の例には純粋な有機重合体、共重合体またはその混合物例えばポリカーボネート、ポリスチレン、ポリアクリレート、ポリエステル例えばポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリアミド、ポリイミド、随時ガラス繊維強化されたエポキシ樹脂、セルロース誘導体例えば三酢酸セルロース、ポリオレフィン例えばポリエチレン、ポリプロピレンがある。

【0027】また本発明は本発明によるポリチオフェン分散体を透明な伝導層または電極の状態を含むエレクトロルミネッセンスシステムに関する。

【0028】本発明によるエレクトロルミネッセンスシステムはその間にエレクトロルミネッセンス層及び随時他の補助層例えばチャージ・インジェクティング (charge-injecting) 層を挿入した上部及び下部電極からなり、そしてこれらのものは電極として本発明によるポリチオフェン混合物からなる伝導層を含むことを特徴とする。

【0029】エレクトロルミネッセンスシステムは1つまたはそれ以上の電極を含むことができ、その伝導層は上記のポリチオフェン分散体を含む。伝導層は好ましくは透明である。

【0030】伝導層はエレクトロルミネッセンスシステムの構造中の種々の位置において積層し得る。伝導層は例えば透明な基体及びエレクトロルミネッセンス層間で透明な伝導層の状態では塗布し得る。

【0031】この目的のために本発明による混合物は本発明によるシステムにおいてフィルムの状態では適当な基体に塗布する。

【0032】適当な基体は透明な基体例えばガラスまたはプラスチックフィルム (例えばポリエチレンテレフタレートもしくはポリエチレンナフタレート、ポリカーボネート、ポリアクリレート、ポリスルホンまたはポリイミドフィルム) である。

【0033】本発明によるポリチオフェン混合物はスピン・コーティング、キャスト、ドリター・ブレードによる塗布、印刷、カーテン・キャスト等の如き技術により基体上に均一に分配される。

【0034】フィルムを乾燥した後、かくて被覆した基体を150～250℃の温度に少なくとも1秒、一般的に30秒間加熱し得る。アニーリング工程は層の伝導性を増大させる。

【0035】透明伝導性電極の厚さは5nm～数μm、好ましくは10nm～1500nmである。

【0036】エレクトロルミネッセンス層を薄いフィルムの状態でこの伝導性透明電極に塗布する。例えばヨーロッパ特許出願公開第443,861号に記載される基体をエレクトロルミネッセンス基体として使用し得る。

6

【0037】EL層を乾燥した後、このものを対極で被覆する。このものは透明であり得る伝導性基体からなる。好ましくは金属例えばAl、Au、Ag等またはその合金もしくは酸化物が適しており、これらは蒸着、スパッタリングまたは白金化の如き技術により塗布される。

【0038】本発明によるシステムは2本の電力供給リード線 (例えば金属線) により2つの電極と接触させる。

10 【0039】2～100ボルトの範囲の直接電圧をかける場合、システムは400～700nmの波長の光を放出する。これらのものは400～700nmの範囲のフォトルミネッセンスを表示する。

【0040】エレクトロルミネッセンス層は1つまたはそれ以上の電気光学的活性物質を含有し得る。またこのものは随時通常の添加剤例えば不活性結合剤、電荷移動物質並びに不活性結合剤及び電荷移動物質の混合物を含有する。電荷移動物質はエレクトロルミネッセンス強度を増大させ、そして初期電圧を減少させる。

20 【0041】適当な不活性結合剤は好ましくは可溶性で透明の重合体例えばポリカーボネート、ポリスチレン及びポリスチレンの共重合体例えばSAN、ポリスルホン、ポリアクリレート、ポリビニルカルバゾール、並びに酢酸ビニル及びビニルアルコール重合体及び共重合体等である。

【0042】更に1つまたはそれ以上の中間層をエレクトロルミネッセンスシステム及び電極間に配置し得る。これらの中間層—電荷移動物質—は既知であり [例えば Appl. Phys. Lett. 57 (1990) 531から]、そしてこの中にHTL [ホール (hole) 移動層] 及びETL (電子移動層) として定義される。

【0043】また伝導層は透明な伝導性電極として塗布し、エレクトロルミネッセンス層上に被覆層を形成させ得る。

【0044】本発明による混合物をエレクトロルミネッセンス層及び透明基体間に配置する上記の配置と反対にまた、本発明による物質を被覆電極として使用し得る。

40 【0045】この使用において、エレクトロルミネッセンス物質は伝導性または伝導性に被覆された基体例えば金属板または蒸着により塗布された金属被覆上に配置される。本発明による物質は上記の方法でエレクトロルミネッセンス層に塗布される。

【0046】この構造の利点はその製造中に高温にさらされるエレクトロルミネッセンス層に容易に塗布ができる透明な伝導層を与え得ることである。例: ZnSをベースとする発光エナメルから製造される発光板。

50 【0047】また本発明による混合物は上記のように中間層の状態では塗布される。中間層は透明な伝導性電極及びエレクトロルミネッセンス高分子層間、エレクトロルミネッセンス高分子層及び被覆電極間に配置し得る。

(5)

7

【0048】中間層の厚さは約3～200nm、一般的に10～100nm間、最も好ましくは約10nmである。

【0049】

【実施例】

A) 3,4-ポリエチレンジオキシチオフエン溶液の製造

遊離のポリスチレンスルホン酸 (Mn約40,000) 20g、過酸化二硫酸カリウム13.0g及び硫酸鉄(II) 50mgを水2000ml中で一緒に攪拌した。3,4-エチレンジオキシチオフエン5.6gを攪拌しながら加えた。溶液を室温で24時間攪拌した。次に共に水で湿潤させた陰イオン交換体 (Bayer AG製の市販生成物、Lewatit MP 62) 100g及び陽イオン交換体 (Bayer AG製の市販生成物、Lewatit S 100) 100gを加え、そして8時間攪拌した。

\*

表:

A187 [g]	ソルビトール [g]
0.2	—
0.1	0.2
0.2	0.2
0.4	0.2
0.1	0.6
0.2	0.6
0.4	0.6

本発明による方法が添加剤及びアニーリングなしの3,4-ポリエチレンジオキシチオフエンよりかなり優れた伝導性被覆を生成させることが表から明らかである。

【0054】実施例2 エレクトロルミネッセンスシステム

B) 被覆溶液の製造

ソルビトール3.0gを攪拌しながら溶液A50gに溶解した。次にイソプロパノール50gを攪拌しながら滴下し、そしてグリシドキシプロピルトリメトキシシラン (A187=Union Carbideの市販生成物) 0.5gを加えた。

【0055】C) 3,4-ポリエチレンジオキシチオフエン電極の製造

溶液Bをスライドガラス (20×30mm<sup>2</sup>) に塗布した。次に基体を被覆用遠心分離機中にて500r.p.m.で10秒間回転させた。フィルムを被覆した基体を180℃の温度の加熱板上に60秒間置き、その間に表面抵抗は80Ω/□に減少した。フィルム層の厚さは1.3μmであった。フィルムは可視スペクトルの領域

8

\* 【0050】イオン交換体を濾過により除去した。約1.2重量%の固体含有量を有する溶液が得られ、このものをそのまま用いた。

【0051】実施例1

実施例Aにおいてイソプロパノール10gと共に製造した溶液10gを各々表1に与えられる量のソルビトール及び3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン (市販生成物A187 Union Carbide) と混合した。混合物をガラス板に塗布し、そして空气中で乾燥した (約400mg/m<sup>2</sup>乾燥)。

【0052】乾燥した層の表面抵抗を測定した。次に被覆したガラス板をホットプレート上に200℃の温度で90秒間置き、そして表面抵抗を冷却後に再び測定した。

【0053】

表面抵抗 [Ω/□]	
アニーリング前	アニーリング後
3500	3500
3400	120
3500	180
3300	300
4000	90
3800	105
3950	125

では透明であった。次にエレクトロルミネッセンス重合体をこの層に塗布した。

【0056】D) 3,4-ポリエチレンジオキシチオフエン電極へのエレクトロルミネッセンス層の塗布  
用いたエレクトロルミネッセンス材料は文献から既知であるMEH-PPV (メトキシエチルヘキシルオキシフェニレンビニレン) であった。クロロホルム中の重合体の0.75%溶液を被覆用遠心分離機を用いて2000r.p.m.で10秒間実施例2C) のポリチオフエン被覆された基体上に分配した。次にA1ポイント接触を蒸着により130nmの厚さの重合体フィルムに塗布した。

【0057】E) 柔軟な高分子発光ダイオードの使用  
電源の正の接点をPEDT層につなぎ、そして負の接点をA1につないだ場合、電流がエレクトロルミネッセンス重合体を通して流れた。同時にエレクトロルミネッセンスが生じた。発光強度はダイオード電流に比例し、そして電圧を高めるに従って増大した。

(6)

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 D 5/24	P Q W			
165/00	P K T			
C 0 9 K 11/06		Z 9280-4H		
(72) 発明者 バボ・ムイス			(72) 発明者 ロルフ・ベールマン	
ベルギー・ビー-2640モルトセル・マール			ドイツ47800クレーフエルト・シヤイブラ	
デリデイストラート32			ーシュトラセ81	
(72) 発明者 エティエンヌ・パン・テイロ			(72) 発明者 アンドレアス・エルシュナー	
ベルギー・ビー-2910エツセン・ヘメルリ			ドイツ45479ミユールハイム・レダーシュ	
ーク13			トラセ6	
			(72) 発明者 ラルフ・ドウヤルデイン	
			ドイツ47877ピリツヒ・ホーホハイデベ	
			ーク35	